

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-261818

(P 2 0 0 1 - 2 6 1 8 1 8 A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C08G 65/48		C08G 65/48	4J005
75/23		75/23	4J030

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-76534 (P 2000-76534)

(22) 出願日 平成12年3月17日 (2000.3.17)

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 波多 賢治

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 松本 善行

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(74) 代理人 100095555

弁理士 池内 寛幸 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体のスルホン化物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 重合体のスルホン化物を、高純度かつ高収率で製造する方法を提供する。

【解決手段】 主鎖に芳香環を有する重合体とスルホン化剤とを、エーテル化合物およびカルボニル基含有化合物の少なくとも一方の化合物を含有する溶媒存在下でスルホン化反応させる。前記重合体としては、例えば、ポリスルホンやポリエーテルスルホン等の重合体を使用できる。

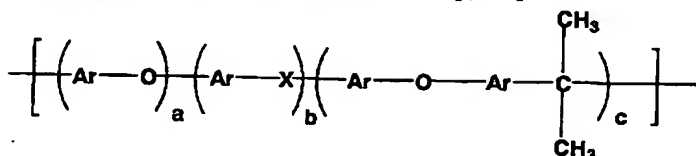
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主鎖に芳香環を有する重合体とスルホン化剤とを、溶媒存在下でスルホン化反応させるスルホン化物の製造方法であって、前記溶媒がエーテル化合物およびカルボニル基含有化合物の少なくとも一方の化合物

を含有するスルホン化物の製造方法。

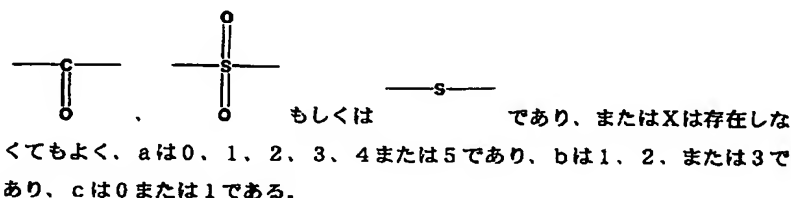
【請求項2】 主鎖に芳香環を有する重合体が、下記化学式(1)で表わされる繰り返し構造単位を含む重合体である請求項1記載の製造方法。

【化1】



・・・(1)

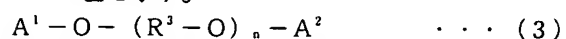
前記式(1)において、Arはフェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、アントリレンまたは4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレンであり、Xは、



【請求項3】 エーテル化合物が、下記化学式(2)および化学式(3)に示す化合物の少なくとも一方の化合物であり、カルボニル基含有化合物が、下記化学式(4)および化学式(5)に示す化合物の少なくとも一方の化合物である請求項1または2記載の製造方法。



前記式(2)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ、炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基またはフェニル基を示す。



前記式(3)において、A<sup>1</sup>およびA<sup>2</sup>は、それぞれ、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、置換基として炭素数1～9のアルキル基を1～3個有するアルキルフェニル基または-SO<sub>3</sub>Mを示し、Mは水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウム基を示し、R<sup>3</sup>は炭素数2～4のアルキレン基を示し、nは1～10の整数を示す。



前記式(4)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ、炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基またはフェニル基を示す。



前記式(5)において、R<sup>6</sup>は炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、置換基として炭素数1～9のアルキル基を1～3個有するアルキルフェニル基を示し、R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基または-COR<sup>5</sup>を示し、R<sup>5</sup>は炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキ

ル基またはフェニル基を示す。

【請求項4】 エーテル化合物およびカルボニル基含有化合物の少なくとも一方の化合物の溶媒への含有が、前記両化合物の合計が重合体100重量部あたり0.1～20重量部の範囲になるような含有である請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項5】 溶媒がハロゲン化炭化水素溶媒である請求項1～4のいずれか一項に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分子内に芳香環を有する重合体のスルホン化物を、高純度かつ高収率で製造できる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】分子内にアニオン性基を有するポリマーは、イオン交換樹脂や固体酸触媒等の機能性高分子として有用であり、この中でも特にスルホン酸基を有するポリマーは、スルホン酸基の解離度の高さゆえに性能が優れていることから幅広く利用されている。最近では、前記用途のみならず、例えば、燃料電池用の高分子固体電解質としての用途等も検討されている。これまでに、例えば、ポリエーテルケトンスルホン化物、ポリスルホンのスルホン化物、ポリエーテルスルホンのスルホン化物、ポリフェニレンスルフィドのスルホン化物、ポリフェノキシベンゾイルフェニレンのスルホン化物等の重合体スルホン化物が、前記燃料電池用高分子固体電解質膜として有用であることが報告されており、これらの重合体スルホン化物を効率良く製造する方法が望まれてい

る。

【0003】一般にスルホン化の方法としては、被スルホン化物を適当な溶媒に溶解し、スルホン化剤として、例えば、クロルスルホン酸、無水硫酸、発煙硫酸または濃硫酸等を用いて反応させる方法が従来広く用いられている。しかしながら、前記各種重合体をこの方法でスルホン化すると、収率等の点で不十分であることから、以下に示すようなスルホン化方法が提案されている。

【0004】(1) 特開昭第57-25328号公報  
ポリエーテルケトンを高温（好ましくは80℃以上）で濃硫酸と反応させてスルホン化する方法。

(2) 特開昭第62-89730号公報  
ポリエーテルスルホンを濃硫酸と反応させた後、さらに濃硫酸を添加し、2段階でスルホン化する方法。

(3) 特開昭第63-291920号公報  
ポリエーテルケトン気体状の $\text{SO}_3$ またはクロルスルホン酸によりスルホン化する方法。

(4) 特開平第1-22009号公報  
ポリスルホンを、スルホン化試薬の貧溶媒でありかつポリスルホンの非溶媒である液体Aと、スルホン化試薬およびポリスルホンの両方に対して良溶媒である液体Bとの混合溶媒中で、無水硫酸またはクロルスルホン酸と反応させてスルホン化する方法。

(5) 特開平第2-16126号公報  
ポリエーテルスルホン $\text{SO}_3$ の濃硫酸溶液でスルホン化する方法。

(6) 特開平第2-208322号公報  
ポリエーテルスルホンを濃硫酸中でクロルスルホン酸等のスルホン化剤と反応させてスルホン化する方法。

(7) 特開平6-93114号公報  
ポリエーテルケトン $\text{SO}_3$ を硫酸に溶解させ、クロルスルホン酸等のスルホン化剤と反応させてスルホン化する方法。

【0005】しかしながら、前記(1)、(2)、

(5)、(6)および(7)に示す方法は、例えば、溶媒またはスルホン化剤としての硫酸の除去に多大なコストがかかるという欠点を有しており、前記(3)および(4)に示す方法は、例えば、不均一で局部的な反応が進行し易いために、スルホン酸基が部分的に分布している不均質な特性のものしか得られず、品質保持が難しいという欠点を有している。また、前記各スルホン化方法は、全て、収率向上の点において未だ不十分であり、工業的製法としては問題が多い。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、分子内に芳香環を有する重合体のスルホン化物を、高純度かつ高収率で、しかも低価格で工業的な大量生産プロセスとして製造できる方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明のスルホン化物の製造方法は、主鎖に芳香環

を有する重合体とスルホン化剤とを、溶媒存在下でスルホン化反応させるスルホン化物の製造方法であって、前記溶媒がエーテル化合物およびカルボニル基含有化合物の少なくとも一方の化合物を含有することを特徴とする。

【0008】発明者らは、鋭意研究の結果、スルホン化反応における副生成物の生成や低いスルホン化収率は、反応物（重合体）の分子間架橋がその原因の一つであることを突き止めた。つまり、前記反応物は分子間架橋することによってその分子量が増大し、このような反応物が反応機壁へ付着すると、前記反応機の伝熱性が低下して、その内部温度が上昇する。内部温度の上昇により、さらに、前記反応物の分子量が増大して、反応溶液の粘度が増大する。この結果、前記反応機の攪拌効率が低下するため、例えば、不均一で局部的な反応が進行し易くなり、スルホン化収率も低下し、副生成物が生成し易くなると推察される。そこで、本発明者らは、前記溶媒中に、エーテル化合物およびカルボニル基含有化合物の少なくとも一方を存在させて、重合体の分子間架橋を抑制することにより前記目的を達成する本発明の製造方法を見出したのである。このような本発明の製造方法によれば、高純度かつ高いスルホン化率で、前記重合体のスルホン化物が製造できる。また、このように高純度な重合体スルホン化物を得られるため、分離精製工程等を省略でき、低コスト化も可能である。さらに、プロセスのコントロールも容易であることから、品質を安定に保持でき、例えば、大量生産のプロセスにも有用であり、工業的に極めて優れている。このようにして製造された前記重合体スルホン化物は、例えば、イオン交換樹脂、固体酸触媒や燃料電池用の高分子固体電解質、精密ろ過・限外ろ過および逆浸透ろ過等に使用される選択透過膜、あるいは導電性高分子等に幅広く利用できる。なお、本発明において、「スルホン化物」は、酸の形態および塩の形態の双方を含む趣旨である。

【0009】本発明の製造方法において、前記主鎖に芳香環を有する重合体は、前記化学式(1)で表わされる繰り返し構造単位を含む重合体であることが好ましい。なお、前記化学式(1)において、例えば、Xに隣接する $\text{Ar}$ は、Xが存在しない場合、隣接する $\text{Ar}$ 同士が直接結合した構造の繰り返し構造となる。

【0010】本発明の製造方法において、前記エーテル化合物が、前記化学式(2)および化学式(3)に示す化合物の少なくとも一方の化合物であり、前記カルボニル基含有化合物が、前記化学式(4)および化学式

(5)に示す化合物の少なくとも一方の化合物であることが好ましい。

【0011】本発明の製造方法において、前記エーテル化合物およびカルボニル基含有化合物の少なくとも一方の化合物の溶媒への含有が、前記両化合物の合計が重合体100重量部あたり0.1～20重量部の範囲になる

ような含有であることが好ましい。なお、この含有は、前記両化合物の双方の含有でもよいし、いずれか一方の化合物の含有であってもよい。

【0012】本発明の製造方法において、前記溶媒が、ハロゲン化炭化水素溶媒であることが好ましい。

【0013】

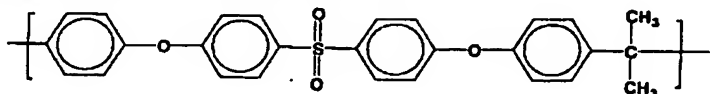
【発明の実施の形態】本発明の製造方法において、前記主鎖に芳香環を有する重合体としては、例えば、前記化学式(1)に示す繰り返し構造単位を含む重合体があげられる。前記重合体の重量平均重合度  $n$  は、特に制限さ

れないが、例えば、1000～1000万の範囲であり、好ましくは5000～500万の範囲であり、より好ましくは1万～300万の範囲である。

【0014】前記化学式(1)に示す繰り返し構造単位としては、例えば、ポリスルホンの繰り返し構造単位やポリエーテルスルホンの繰り返し構造単位等があげられる。具体例としては、例えば、下記化学式(6)～(10)に表される繰り返し構造単位があげられる。

【0015】

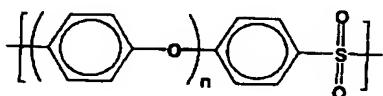
【化6】



... (6)

【0016】

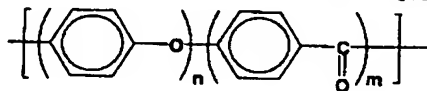
【化7】



... (7)

【0017】

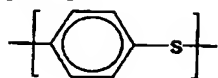
20 【化8】



... (8)

【0018】

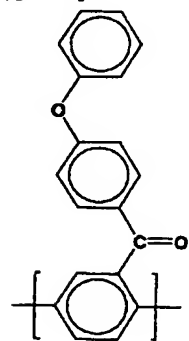
【化9】



... (9)

【0019】

【化10】



... (10)

【0020】前記化学式(7)および前記化学式(8)において、 $n$ は、例えば、1、2、3、4、5または6であり、前記化学式(8)において、 $m$ は、例えば、1または2である。

【0021】前記重合体は、例えば、前記化学式(6)～化学式(10)に示す繰り返し構造単位のいずれか一種類から構成された重合体でもよいし、二種類以上から構成された共重合体でもよい。また、必要であれば、さ

らに他の繰り返し構造単位を含む共重合体を用いることもできる。この中でも、前記化学式(6)、化学式(7)、前記化学式(8)に示す繰り返し構造単位を含むことが好ましく、より好ましくは、前記化学式(6)に示す繰り返し構造単位を含むことである。

30 【0022】本発明の製造方法において、前記エーテル化合物としては、例えば、前記溶媒と混ざり合い均一になるものが好ましく、炭素数3～21のアルキルエーテル、アルキルアリアルエーテル、アリアルエーテル、ジオキサンおよびフラン等の環状エーテル、ポリアルキレングリコールや、そのモノもしくはジエーテルまたはエステル、そのサルフェート等があげられる。この中でも好ましくは、前述のように前記式(2)および式(3)で表される化合物である。

40 【0023】前記式(2)において、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ、炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基またはフェニル基を示し、好ましくは、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基であり、より好ましくは、炭素数1～10のアルキル基である。前記式(2)に示すエーテル化合物の具体例としては、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、ジフェニルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等があげられる。この中でも、好ましくは、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフランであり、より好ましくはジエチルエーテルである。

【0024】前記式(3)において、 $A^1$ および $A^2$ は、それぞれ、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、置換基として炭素数1～9のアルキル基を1～3個有するアルキルフェニル基または $-SO_3M$ を示し、好ましくは、水素原子、炭素数1～10のアルキル基であり、より好ましくは水素原子である。Mは、前述のように水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウム基を示し、好ましくは、水素原子、アルカリ金属イオンであり、より好ましくは水素原子である。 $R^3$ は炭素数2～4のアルキレン基を示し、好ましくは、エチレン基、プロピレン基であり、より好ましくはエチレン基である。nは1～10の整数を示し、好ましくは、1～9であり、より好ましくは2～7である。前記式(3)に示すエーテル化合物の具体例としては、例えば、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールジサルフェート類等があげられる。この中でも、好ましくは、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類であり、より好ましくはポリエチレングリコール類である。なお、これらのエーテル化合物は、

【0025】また、前記カルボニル基含有化合物としては、例えば、前記溶媒と混ざり合い均一になるものが好ましく、炭素数が3～21のアルキルケトン、アルキルアリールケトンおよびアリールケトン等のケトン化合物、炭素数が2～11の脂肪族カルボン酸およびアリールカルボン酸等のカルボン酸化合物、ならびに、これらのエステルであるエステル化合物等があげられる。また、アルデヒド類も使用できる。これらのカルボニル基含有化合物の中でも好ましくは、ケトン化合物、カルボン酸化合物、エステル化合物であり、より好ましくは、前述のように前記式(4)および式(5)で表される化合物である。

【0026】前記式(4)において、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ、炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基またはフェニル基を示し、好ましくは、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基である。前記式(4)に示すカルボニル基含有化合物の具体例としては、例えば、アセトン、アセトフェノン、アセチルアセトン、ジフェニルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン等があげられる。この中でも、好ましくは、アセトン、アセトフェノン、アセチルアセトン、メチルエチルケトンであり、より好ましくは、アセトフェノンである。

【0027】前記式(5)において、 $R^6$ は、炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、置換基として炭素数1～9のアルキル基を1～3個有するアルキルフェニル基を示し、好ましくは、炭素数1～

10のアルキル基、フェニル基であり、より好ましくはフェニル基である。 $R^1$ は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基または $-COR^5$ を示し、好ましくは、水素原子、炭素数1～10のアルキル基であり、より好ましくは水素原子である。 $R^5$ は炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基またはフェニル基を示し、好ましくは、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基であり、より好ましくは炭素数1～10のアルキル基である。前記式(5)に示すカルボニル基含有化合物の具体例としては、例えば、安息香酸、安息香酸エステル類、イソフタル酸、無水フタル酸、酢酸、無水酢酸、酢酸エステル類、プロピオン酸、無水プロピオン酸、プロピオン酸エステル類、酪酸、無水酪酸、酪酸エステル類、吉草酸、吉草酸エステル類、シクロヘキシルカルボン酸等があげられる。この中でも、好ましくは、安息香酸、安息香酸エステル類、酢酸、酢酸エステル類であり、より好ましくは安息香酸である。

【0028】これらのカルボニル基含有化合物の中でも、分子中に芳香族炭化水素基を有するカルボン酸類、ケトン類及びエーテル類が特に好ましい。なお、これらのカルボニル基含有化合物は、一種類でもよいし、二種類以上を併用してもよい。

【0029】本発明の製造方法において、前記溶媒としては、例えば、前述のようにハロゲン化炭化水素溶媒が好ましく、より好ましくは、炭素数1～2の脂肪族ハロゲン化炭化水素溶媒である。このようなハロゲン化炭化水素溶媒は、スルホン化剤に対して不活性なものが好ましく、具体的には、例えば、メチレンジクロリド、1, 2-ジクロロエタン、塩化エチル、四塩化炭素、1, 1-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、クロロホルム、エチレンジプロミド等があげられる。この中でも、好ましくは、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、クロロホルムであり、より好ましくは、1, 2-ジクロロエタンである。前記ハロゲン化炭化水素溶媒の炭素数が1～2の範囲であれば、スルホン化剤の溶解性がさらに良好となる。

【0030】本発明の製造方法において、前記スルホン化剤としては、特に制限されないが、例えば、液体 $SO_3$ 、 $SO_3$ ガス、 $SO_3$ 含有ガスおよび $SO_3$ 錯体、クロルスルホン酸、硫酸、発煙硫酸等が使用でき、好ましくは、液体 $SO_3$ 、 $SO_3$ 含有ガス、 $SO_3$ 錯体であり、より好ましくは液体 $SO_3$ である。

【0031】前記 $SO_3$ 含有ガスとしては、例えば、窒素、乾燥空気、アルゴン等の不活性ガスにおける $SO_3$ 濃度が1～100体積%の範囲であるものが使用でき、好ましくは2～50体積%の範囲であり、より好ましくは2～30体積%の範囲である。

【0032】また、前記 $SO_3$ 錯体としては、例えば、誘電率(25℃)が1.5以下であり、好ましくは9

以下の気体または液体の無機もしくは有機化合物との錯体を使用することが好ましい。具体的には、例えば、ジオキサン、チオキサン、ピリジン、ジメチルアニリン、トリエチルアミン、塩化水素、安息香酸、リン酸トリエチル、酢酸エチル、パルミチン酸エチル、ジエチルエーテル、モルホリン、イソキノリン等との $\text{SO}_2$ 錯体あげられる。この中でも、好ましくは、ジオキサン、ピリジン、トリエチルアミン、リン酸トリエチルであり、より好ましくはジオキサンである。

【0033】つぎに、本発明の重合体スルホン化物の製造方法の一例を以下に示す。

【0034】まず、前記溶媒に、前記重合体と、前記エーテル化合物および前記カルボニル基含有化合物の少なくとも一方の化合物（以下、「添加剤」ともいう）とを溶解する。前記重合体と前記添加剤との添加順序は、特に制限されず、別々でもよいし、同時に添加して溶解させてもよい。また、前記重合体は、後述するように、スルホン化剤と同時に、前記添加剤を含有する溶媒に添加してもよい。

【0035】前記溶媒の使用量は、重合体1重量部に対して、例えば、1～100重量部の範囲であり、好ましくは2～90重量部の範囲であり、より好ましくは5～80重量部の範囲である。

【0036】前記添加剤の使用量は、重合体100重量部に対して、例えば、0.05～50重量部の範囲であり、好ましくは0.1～20重量部の範囲であり、より好ましくは0.1～10重量部の範囲である。前記添加剤の使用量が、0.1重量部以上であれば、分子内または分子間架橋を十分に抑制できる。一方、前記添加剤の使用量が20重量部以下であれば、架橋抑制効果がさらに良好であり、溶媒回収工程において、重合体スルホン化物との分離を効率よく行うことができ、スルホン化剤が重合体に有効に反応してスルホン化率がさらに向上する。また、前記添加剤は、前記溶媒100重量部に対して、例えば、0.0005～50重量部の範囲であり、好ましくは0.001～10重量部の範囲であり、より好ましくは0.001～2重量部の範囲である。なお、前記添加剤としては、前記エーテル化合物またはカルボニル基含有化合物をそれぞれ単独で使用してもよいし、前記両者を併用してもよい。

【0037】そして、前記重合体および前記添加剤を溶解した溶媒に、前記スルホン化剤を添加して、スルホン化反応を行う。

【0038】前記スルホン化剤の使用割合は、前記重合体の繰り返し構造単位1モル当りのモル比で、例えば、0.5～20.0倍モルの範囲であり、好ましくは0.7～8.0倍モルの範囲、より好ましくは、0.8～5.0倍モルの範囲である。前記モル比が0.5倍モル以上であれば、スルホン化率がさらに十分となり、一方、モル比が20.0倍モル以下であると、前記重合体

分子内または分子間において架橋をさらに十分に抑制でき、副生成物の生成もさらに効果的に抑制できる。

【0039】前記スルホン化剤は、例えば、前記重合体および前記添加剤を溶解した溶媒に任意の方法で導入することができるが、例えば、ガス状あるいは液状で連続的に供給するのが好ましい。より好ましい導入方法としては、前記添加剤を溶解した溶媒に、前記重合体と同時に、ガス状あるいは液状で連続的に供給する方法である。

【0040】スルホン化反応の温度は、例えば、5～80℃の範囲であり、好ましくは20～70℃の範囲であり、より好ましくは30～50℃の範囲である。反応温度が5℃以上であると、反応の進行がさらに良好になり、80℃以下であると、溶媒の飛散を防止でき、また、副反応を併発することなく着色等の問題も回避できる。

【0041】本発明の製造方法において、前記スルホン化反応終了後、スルホン化物は、例えば、前記溶媒中に分散した状態で得られる。例えば、このスルホン化物の分散液から前記溶媒と添加剤とを留去すれば、目的とするスルホン化物を高純度で得ることができる。

【0042】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0043】（実施例1）図1に示すホモミキサーを備えた反応装置を用いて、以下に示すようにして、前記重合体のスルホン化を行った。

【0044】図示のように、この反応装置1は、ガラス製の反応容器21と攪拌機10（特殊機化工業社製、登録商標「T. K. ホモミキサー<sup>®</sup>」の卓上タイプM型）とを備えている。攪拌機10は、モーター11、攪拌羽根13およびステーター14から構成されている。モーター11の駆動部には、回転軸12が連結されており、この回転軸12の先端に攪拌羽根13が取り付けられている。ステーター14は、その断面形状が逆凹状であり、その内部空間に攪拌羽根13が位置するように、回転軸12の周りに同軸的に配置され、モーター11に連結している固定軸15の先端と結合して固定されている。また、ステーター14には上下に貫通する複数の貫通孔16が設けられている。そして、この攪拌機10は、攪拌羽根13が反応容器21内部の下方に位置するように配置され、回転軸12および固定軸15が、反応容器21の上方開口部に配置された蓋29を貫通して、反応容器21外部に配置されたモーター11と連結している。反応容器21は、その外部が熱交換ジャケット28で覆われており、反応容器21と熱交換ジャケット28との隙間に、例えば、水、温水、蒸気、冷氣等を流通させることによって温度調節が行われる。熱交換ジャケット28は、その下部（図において右下）に、反応容器21と熱交換ジャケット28との隙間に前記冷水等を供

給する供給口 23 が、その上部（図において左上）に、前記冷水等を排出する排出口 24 がそれぞれ設けられている。反応容器 21 および熱交換ジャケット 28 の底部には、パッキン材 27 が挿嵌されており、このパッキン材 27 を貫通し、かつ、その一端が撹拌羽根 13 の真下に位置するように二本の原料供給用ノズル 25、26 が配置されている。また、反応容器 21 の上部（図において右上）には、その内部で撹拌された反応液をオーバーフローさせて外部に取り出す取出し口 22 が設けられている。

【0045】まず、前記化学式（6）で表される繰り返し構造単位から構成されている市販のポリスルホン（テイジンアモコエンジニアリングプラスチック社製、商品名：ユーデル P-1700-NT11）100 重量部を、1, 2-ジクロロエタン 3900 重量部に溶解させ、さらに、アセトフェノン 5 重量部を添加して原料溶液を調製した。

【0046】この反応装置 1 の反応容器 21（容量 575 ml）に、予め、1, 2-ジクロロエタンを満ちしておき、この状態で、ノズル 25、26 から、調製した前記原料溶液（供給速度：75 g/分）と  $\text{SO}_2$ （供給速度：0.85 g/min、ポリスルホンの繰り返し構造単位 1 モルに対するモル比 2.5）とをそれぞれ矢印方向 31、32 に向かって供給し、撹拌羽根 13 の回転数 5000 rpm の条件で撹拌を開始して反応させた。そして、前記熱交換ジャケット 28 内に、供給口 23 から矢印 41 方向に冷水を供給し、これを排出口 24 から矢印 42 方向に排出させて冷水を循環することにより、反応温度を 40℃ に保った。この反応装置 1 において、撹拌羽根 13 の真下に配置されたノズル 25、26 から供給された前記重合体およびスルホン化剤は、ステーター 14 の内部空間において撹拌される。この際、撹拌羽根 13 とステーター 14 との隙間部分において、剪断力が発生する。そして、撹拌された反応液は、ステーター 14 の内部空間から、ステーター 14 に設けられた貫通孔 16 を通りぬけ、矢印 34 に示すように反応容器 21 内を上下に循環する。この循環において、反応液の一部は、再度、ステーター 14 の内部空間で撹拌され、また、一部は、オーバーフローして取出し口 22 から排出される。

【0047】反応開始から 30 分後、反応液の温度および反応液の状況が安定してから、反応液をオーバーフローさせて、反応容器 21 に設けられた取出し口 22 から矢印 33 方向に反応液を流出させ、生成物の採取を開始した。採取開始から 20 分間で、1500 g の生成物が得られた。得られた生成物から溶媒（1, 2-ジクロロエタン）を留去して、目的のスルホン化物を含む白色固体を得た。

【0048】このスルホン化物について、以下に示す方法によりスルホン化物収率（スルホン化率）および無機

成分含有率を調べた。その結果を下記表 1 に示す。

【0049】（スルホン化物収率）得られたスルホン化物における硫黄 S の元素分析値の比率からスルホン化物収率を求めた。

【0050】（無機成分含有率）得られたスルホン化物を水酸化ナトリウム水溶液により中和し、その溶液中の硫酸ナトリウム量をイオンクロマトグラフィーにより定量し、これの前記スルホン化物の固形分量に対する重量比を無機成分含有率として評価した。

10 【0051】（実施例 2）前記実施例 1 のポリスルホンに代えて前記化学式（7）で表される繰り返し構造単位（ $n=1$ ）から構成されている市販のポリエーテルスルホン（テイジンアモコエンジニアリングプラスチック（株）製、商品名：レーデル A-300-NT）を用いた以外は、前記実施例 1 と同じ装置を用いて、同様にしてスルホン化反応を行った。そして、得られた固体について、前記実施例 1 と同様にして分析を行った。その結果を下記表 1 に示す。

20 【0052】（実施例 3）アセトフェノン 5 重量部に代えてジエチルエーテル 15 重量部を用いた以外は、前記実施例 2 と同様にしてスルホン化反応を行った。そして、得られた固体について、前記実施例 1 と同様にして分析を行った。その結果を下記表 1 に示す。

30 【0053】（実施例 4）前記実施例 1 のポリスルホンに代えて、前記化学式（8）で表される繰り返し構造単位（ $n=2$ ,  $m=1$ ）から構成されている市販のポリエーテルエーテルケトン（ICI 社製、商品名：ビクトレックス PEEK 450P）を用い、アセトフェノン 5 重量部に代えてポリエチレングリコール（PEG, MW=200）1 重量部を用いた以外は、前記実施例 1 と同様にしてスルホン化反応を行った。そして、得られた固体について、前記実施例 1 と同様にして分析を行った。その結果を下記表 1 に示す。

40 【0054】（実施例 5）前記実施例 1 のポリスルホンに代えて、前記化学式（9）で表される繰り返し構造単位から構成されているポリフェニレンスルフィド（フィリップス社製、商品名：ライトン R-4）を用い、アセトフェノン 5 重量部に代えて安息香酸 0.2 重量部を用いた以外は、前記実施例 1 と同様にしてスルホン化反応を行った。そして、得られた固体について、前記実施例 1 と同様にして分析を行った。その結果を下記表 1 に示す。

【0055】（比較例 1）アセトフェノンを使用しない以外は、前記実施例 1 と同様にしてスルホン化反応を行った。そして、得られた固体について、前記実施例 1 と同様にして分析を行った。その結果を下記表 1 に示す。

【0056】（比較例 2）アセトフェノンを使用しない以外は、前記実施例 2 と同様にしてスルホン化反応を行った。そして、得られた固体について、前記実施例 1 と同様にして分析を行った。その結果を下記表 1 に示す。

【0057】

(表1)

	重合体	添加剤	スルホン化物	
			収率 (%)	無機成分含有率 (%)
実施例 1	ホ'リスルホン	7セトフェノン	95	5
実施例 2	ホ'リエーテルスルホン	7セトフェノン	96	4
実施例 3	ホ'リエーテルスルホン	ジ'エチルエーテル	96	5
実施例 4	ホ'リエーテルケトン	PEG	97	3
実施例 5	ホ'リフェニレンスルフィド'	安息香酸	96	4
比較例 1	ホ'リスルホン	—	89	14
比較例 2	ホ'リエーテルスルホン	—	87	15

【0058】前記表1に示すように、実施例1～5によれば、スルホン化物収率が95%以上と高く、かつ無機成分（硫酸分）含有量が5重量%（対固形分）以下と少ないスルホン化物が得られた。これに対し、比較例1および2においては、スルホン化物収率が89%以下と低く、無機成分含有量が14重量%以上と高かった。また、前記両比較例においては、使用したガラス容器の内壁に、多量の付着物が観察された。

【0059】

【発明の効果】以上のように、本発明の製造方法によれば、前記主鎖に芳香環を有する重合体のスルホン化物を、高純度、かつ高収率で得ることができる。このような方法は、低コスト化、工程の簡略化が可能であることから工業的な大量生産プロセスに極めて有用である。また、本発明の製造方法により製造された前記重合体スルホン化物は、例えば、イオン交換樹脂、固体酸触媒や燃料電池用の高分子固体電解質、精密ろ過・限外ろ過および逆浸透ろ過等に使用される選択透過膜、あるいは導電性高分子等に幅広く利用できる。

【図面の簡単な説明】

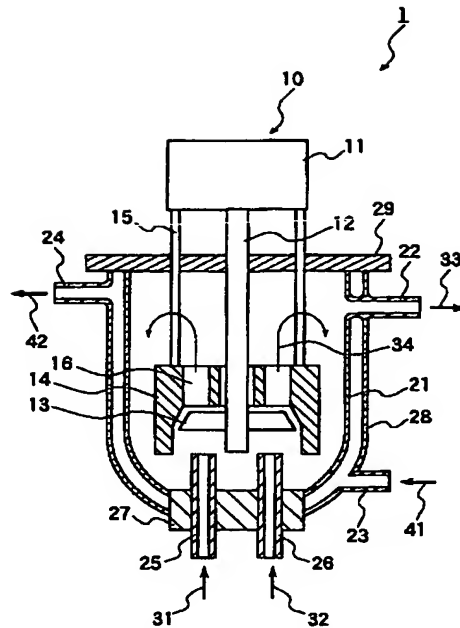
【図1】本発明の一実施例において使用するホモミキサの一の一例を示す構成図である。

【符号の説明】

- 1 : 反応装置
- 10 : 攪拌機
- 11 : モーター
- 12 : 回転軸
- 13 : 攪拌羽根
- 14 : ステーター
- 15 : 固定軸
- 16 : 貫通孔
- 21 : 反応容器
- 22 : 取出口
- 23 : 供給口
- 24 : 排出口
- 25、26 : 原料供給用ノズル
- 27 : パッキン材
- 28 : 熱交換ジャケット
- 29 : 蓋



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 木村 純弘  
東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72)発明者 田野 哲雄  
東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72)発明者 宮脇 洋三  
東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

Fターム(参考) 4J005 AA24 BD06  
4J030 BA09 BA42 BA43 BA48 BA49  
BD09 BF19 BG22 BG34

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-261818

(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl.

C08G 65/48

C08G 75/23

(21)Application number : 2000-076534

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 17.03.2000

(72)Inventor : NAMITA KENJI  
MATSUMOTO YOSHIYUKI  
KIMURA YOSHIHIRO  
TANO TETSUO  
MIYAWAKI YOZO

## (54) PROCESS FOR PREPARATION OF SULFONATE OF POLYMER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for preparing of a sulfonate of a polymer in a high purity and a high yield.

SOLUTION: The process comprises the sulfonating of a polymer having an aromatic ring in the main chain with a sulfonating agent in the presence of a solvent containing at least one compound between an ether compound and a carbonyl group-containing compound. The above polymer available is such a polymer as, for example, a polysulfone and a polyethersulfone.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

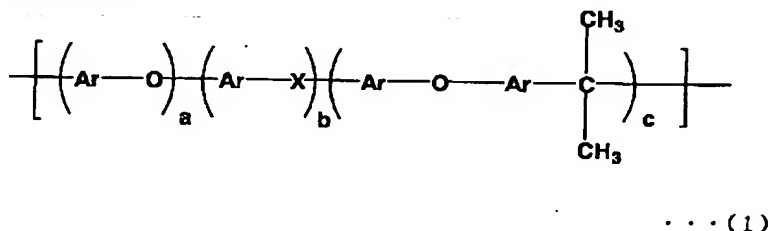
## CLAIMS

[Claim(s)]

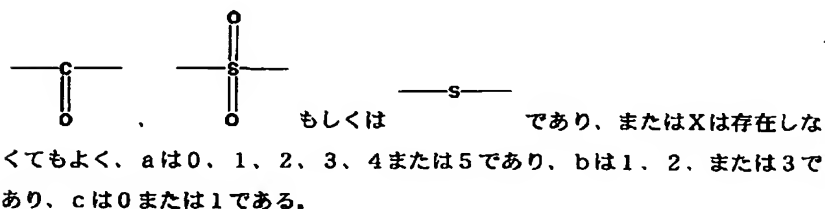
[Claim 1] The manufacture approach of a sulfonation object that are the manufacture approach of a sulfonation object of carrying out the sulfonation reaction of the polymer which has a ring in a principal chain, and the sulfonation agent under solvent existence, and said solvent contains one [ at least ] compound of an ether compound and a carbonyl group content compound.

[Claim 2] The manufacture approach according to claim 1 that the polymer which has a ring in a principal chain is a polymer including the repeat structural unit expressed with the following chemical formula (1).

[Formula 1]



前記式(1)において、Arはフェニレン、ナフチレン、ピフェニレン、アントリレンまたは4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレンであり、Xは、



[Claim 3] The manufacture approach according to claim 1 or 2 that an ether compound is one [ at least ] compound of the compound shown in the following chemical formula

(2) and a chemical formula (3), and a carbonyl group content compound is one [ at least ] compound of the compound shown in the following chemical formula (4) and a chemical formula (5).

$R1-O-R2 \dots (2)$

In said formula (2), R1 and R2 show the alkyl group, cycloalkyl radical, or phenyl group of carbon numbers 1-10, respectively.

$A1-O-(R3-O)_n-A2 \dots (3)$

In said formula (3), A1 and A2 show a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-10, a phenyl group, the alkylphenyl radical that has 1-3 alkyl groups of carbon numbers 1-9 as substituents, or  $-SO_3M$ , respectively, M shows a hydrogen atom, alkali-metal ion, or ammonium, R3 shows the alkylene group of carbon numbers 2-4, and n shows the integer of 1-10.

$R1-CO-R2 \dots (4)$

In said formula (4), R1 and R2 show the alkyl group, cycloalkyl radical, or phenyl group of carbon numbers 1-10, respectively.

$R6-COOR4 \dots (5)$

the alkylphenyl radical on which R6 has 1-3 alkyl groups of carbon numbers 1-9 in said formula (5) as the alkyl group of carbon numbers 1-10, a cycloalkyl radical, a phenyl group, and a substituent -- being shown -- R4 -- a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-10, and a cycloalkyl radical -- or --  $-COR5$  It is shown and R5 shows the alkyl group, cycloalkyl radical, or phenyl group of carbon numbers 1-10.

[Claim 4] The manufacture approach given in any 1 term of claims 1-3 whose content to the solvent of one [ at least ] compound of an ether compound and a carbonyl group content compound is the content to which the sum total of said both compounds becomes the range per [ 0.1 ] polymer 100 weight section · of 20 weight sections.

[Claim 5] The manufacture approach given in any 1 term of claims 1-4 whose solvents are halogenated hydrocarbon solvents.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach that the sulfonation object of the polymer which has a ring in intramolecular can be manufactured by the high grade and high yield.

[0002]

[Description of the Prior Art] The polymer which has an anionic radical in intramolecular is useful as functional polymers, such as ion exchange resin and a solid acid catalyst, and the polymer which has a sulfonic group also especially in this is broadly used from the height, therefore engine performance of a degree of dissociation of a sulfonic group being excellent. Recently, said not only application but the application as a solid polymer electrolyte for fuel cells etc. is examined. It is reported until now that polymer sulfonation objects, such as a sulfonation object of for example, a polyether ketone, a sulfonation object of polysulfone, a sulfonation object of polyether sulphone, a sulfonation object of a polyphenylene sulfide, and a sulfonation object of the poly phenoxy benzoyl phenylene, are useful as said solid polymer electrolyte film for fuel cells, and a method of manufacturing these polymer sulfonation objects efficiently is desired.

[0003] Generally, as the approach of sulfonation, a sulfonated object is dissolved in a suitable solvent and the approach of making it react using a chlorosulfonic acid, a sulfuric anhydride, an oleum, or concentrated sulfuric acid as a sulfonation agent is used widely conventionally. However, if said various polymers are sulfonated by this approach, since it is inadequate in respect of yield etc., the sulfonation approach as shown below is proposed.

[0004] (1) How to make the Provisional-Publication-No. No. 25328 [ 57 to ] official report polyether ketone react with concentrated sulfuric acid, and to sulfonate it at an elevated temperature (preferably 80 degrees C or more).

(2) How to add concentrated sulfuric acid further and to sulfonate in two steps after making the Provisional-Publication-No. No. 89730 [ 62 to ] official report polyether sulphone react with concentrated sulfuric acid.

(3) How to sulfonate the Provisional-Publication-No. No. 291920 [ 63 to ] official report polyether ketone by gas-like SO<sub>3</sub> or a chlorosulfonic acid.

(4) How to make the publication-number No. 22009 [ one to ] official report polysulfone react with a sulfuric anhydride or a chlorosulfonic acid, and to sulfonate it in the mixed solvent of the liquid A which is the poor solvent of a sulfonation reagent and is the non-solvent of polysulfone, and the liquid B which is a good solvent to both a sulfonation reagent and polysulfone.

(5) How to sulfonate the publication-number No. 16126 [ two to ] official report polyether sulphone with the concentrated-sulfuric-acid solution of SO<sub>3</sub>.

(6) How to make the publication-number No. 208322 [ two to ] official report polyether sulphone react with sulfonation agents, such as a chlorosulfonic acid, and to sulfonate it in concentrated sulfuric acid.

(7) How to dissolve a JP,6-93114, A polyether ketone in a sulfuric acid, to make it react with sulfonation agents, such as a chlorosulfonic acid, and to sulfonate.

[0005] However, the approach shown in the above (1), (2), (5), (6), and (7) For example, the approach which has the fault that great cost starts removal of the sulfuric acid as a solvent or a sulfonation agent, and is shown in the above (3) and (4) For example, since an uneven and local reaction tends to advance, only the thing of the heterogeneous property that the sulfonic group is distributed partially is obtained, but it has the fault that quality maintenance is difficult. Moreover, said each sulfonation approach is still insufficient in the point of the improvement in yield altogether, and there are many problems as a industrial process.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, this invention is offering the approach it being a high grade and high yield, and the sulfonation object of the polymer which has a ring in intramolecular being manufactured as a industrial mass-production-method process by the low price moreover.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to attain said purpose, the manufacture approach of the sulfonation object of this invention is the manufacture approach of a sulfonation object of carrying out the sulfonation reaction of the polymer which has a ring in a principal chain, and the sulfonation agent under solvent existence, and is characterized by said solvent containing one [ at least ] compound of an ether compound and a carbonyl group content compound.

[0008] Generation and the low sulfonation yield of a by-product traced that intermolecular bridge formation of a reactant (polymer) was one of the cause of the. [ in / the result of wholeheartedly research / in artificers / a sulfonation reaction ] That is, if the molecular weight increases and such a reactant adheres to a reaction body wall when said reactant carries out intermolecular bridge formation, the heat-conducting characteristic of said reaction machine will fall, and the internal temperature will rise. By the rise of internal temperature, further, the molecular weight of said reactant increases and the viscosity of a reaction solution increases. Consequently, since the stirring effectiveness of said reaction machine falls, an uneven and local reaction becomes easy to advance, sulfonation yield also falls, and it is guessed that it becomes easy to generate a by-product. Then, this invention persons made either [ at least ] the ether compound or the carbonyl group content compound exist in said solvent, and the manufacture approach of this invention of attaining said purpose was found out by controlling intermolecular bridge formation of a polymer. According to the manufacture

approach of such this invention, the sulfonation object of said polymer can be manufactured at a high grade and the high rate of sulfonation. Moreover, since a polymer sulfonation object [ high grade in this way ] can be obtained, a separation purification process etc. can be skipped and low-cost-izing is also possible. Furthermore, since control of a process is also easy, quality can be held to stability, for example, it is useful also in the process of mass production method, and excels in it extremely industrially. Thus, said manufactured polymer sulfonation object can be broadly used for the permselective membrane used for ion exchange resin, the solid polymer electrolyte for a solid acid catalyst or fuel cells, microfiltration and ultrafiltration, reverse osmosis filtration, etc., or a conductive polymer. In addition, in this invention, a "sulfonation object" is the meaning including the both sides of the gestalt of an acid, and the gestalt of a salt.

[0009] As for the polymer which has a ring in said principal chain, in the manufacture approach of this invention, it is desirable that it is a polymer including the repeat structural unit expressed with said chemical formula (1). In addition, in said chemical formula (1), Ar which adjoins X serves as repeat structure of the structure which adjoining Ar(s) coupled directly, when X does not exist.

[0010] In the manufacture approach of this invention, it is desirable that said ether compound is one [ at least ] compound of the compound shown in said chemical formula (2) and chemical formula (3), and said carbonyl group content compound is one [ at least ] compound of the compound shown in said chemical formula (4) and chemical formula (5).

[0011] In the manufacture approach of this invention, it is desirable that the content to the solvent of one [ at least ] compound of said ether compound and a carbonyl group content compound is the content to which the sum total of said both compounds becomes the range per [ 0.1 ] polymer 100 weight section - of 20 weight sections. In addition, content of the both sides of said both compounds is sufficient as this content, and it may be content of one of compounds.

[0012] In the manufacture approach of this invention, it is desirable that said solvent is a halogenated hydrocarbon solvent.

[0013]

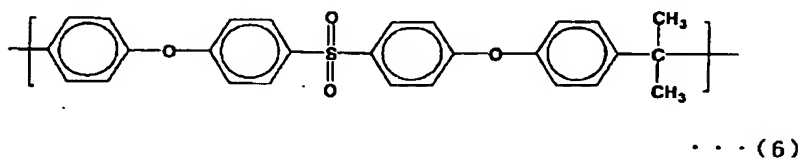
[Embodiment of the Invention] In the manufacture approach of this invention, the polymer which includes the repeat structural unit shown in said chemical formula (1) as a polymer which has a ring in said principal chain, for example is raised. Although especially the weight average degree of polymerization  $n$  of said polymer is not restricted, for example, the range of it is 10 million-10 million, the range of it is 5000-5

million preferably, and the range of it is 10,000-3 million more preferably.

[0014] As a repeat structural unit shown in said chemical formula (1), the repeat structural unit of polysulfone, the repeat structural unit of polyether sulphone, etc. are raised, for example. As an example, the repeat structural unit expressed to following chemical formula (6) - (10) is raised, for example.

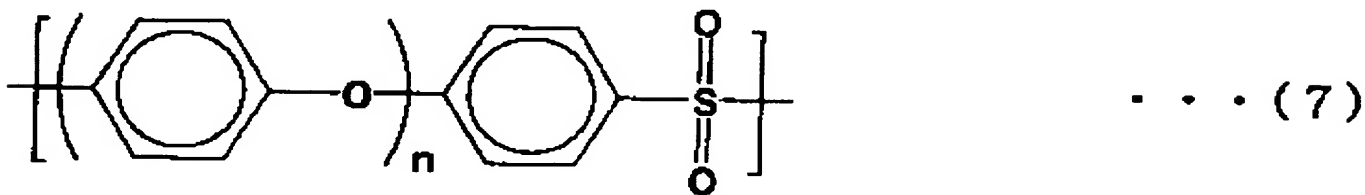
[0015]

[Formula 6]



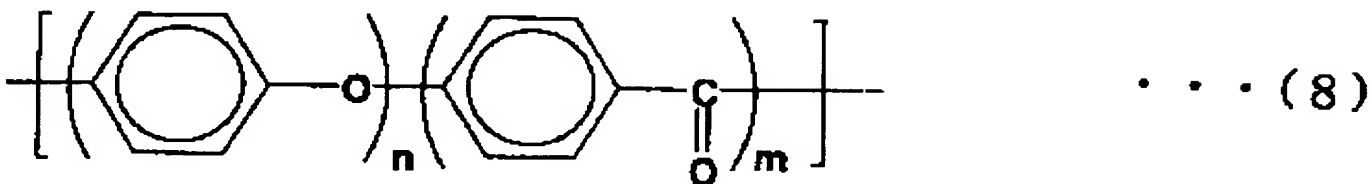
[0016]

[Formula 7]



[0017]

[Formula 8]



[0018]

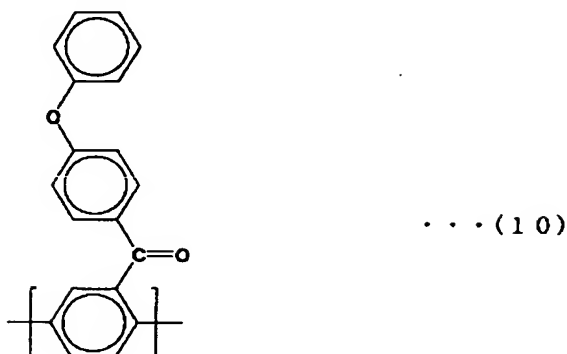
[Formula 9]





[0019]

[Formula 10]



[0020] In said chemical formula (7) and said chemical formula (8),  $n$  is 1, 2, 3, 4, 5, or 6, and  $m$  is 1 or 2 in said chemical formula (8).

[0021] The polymer which consisted of any one kind of the repeat structural unit shown in said chemical formula (6) - a chemical formula (10), for example is sufficient as said polymer, and the copolymer which consisted of two or more kinds is sufficient as it. Moreover, if required, a copolymer including the repeat structural unit of further others can also be used. It is desirable to include also in this the repeat structural unit shown in said chemical formula (6), a chemical formula (7), and said chemical formula (8), and it is including more preferably the repeat structural unit shown in said chemical formula (6).

[0022] In the manufacture approach of this invention, what is mixed with said solvent and becomes homogeneity as said ether compound, for example is desirable, and cyclic ether, such as alkyl ether of carbon numbers 3-21, the alkyl aryl ether, the aryl ether, dioxane, and a furan, a polyalkylene glycol, the monochrome, a diether or ester, its sulfate, etc. are raised. It is the compound preferably expressed with said formula (2) and formula (3) as mentioned above also in this.

[0023] In said formula (2), the alkyl group, cycloalkyl radical, or phenyl group of carbon numbers 1-10 is shown, and  $R_1$  and  $R_2$  are the alkyl group of carbon numbers 1-10, and a phenyl group, and they are the alkyl group of carbon numbers 1-10 more preferably, respectively. As an example of the ether compound shown in said formula (2), diethylether, diisopropyl ether, dibutyl ether, an anisole, diphenyl ether, dioxane, a tetrahydrofuran, etc. are raised, for example. Also in this, it is diethylether, diisopropyl ether, and a tetrahydrofuran and is diethylether more preferably.

[0024] In said formula (3), a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-10, a phenyl group, the alkylphenyl radical that has 1-3 alkyl groups of carbon numbers 1-9

as substituents, or  $\text{-SO}_3\text{M}$  are shown, respectively, and A1 and A2 are a hydrogen atom and the alkyl group of carbon numbers 1-10, and they are a hydrogen atom more preferably. A hydrogen atom, alkali-metal ion, or ammonium is shown as mentioned above, and M is a hydrogen atom and alkali-metal ion, and is a hydrogen atom more preferably. The alkylene group of carbon numbers 2-4 is shown, and R3 is ethylene and a propylene radical and is ethylene more preferably. The integer of 1-10 is shown, and n is 1-9 and is 2-7 more preferably. As an example of the ether compound shown in said formula (3), polyethylene glycols, polypropylene glycols, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, and polyethylene glycol JISARUFETO are raised, for example. Also in this, it is polyethylene glycols and polypropylene glycols and they are polyethylene glycols more preferably. In addition, the number of these ether compounds one, and they may use two or more kinds together.

[0025] Moreover, what is mixed with said solvent and becomes homogeneity as said carbonyl group content compound, for example is desirable, and the ester compound whose carbon numbers are ketone compounds, such as an alkyl ketone of 3-21, an alkyl aryl ketone, and an aryl ketone, and whose carbon numbers are carboxylic acid compounds, such as aliphatic carboxylic acid of 2-11 and an aryl carboxylic acid, and these ester is raised. Moreover, aldehydes can be used. Preferably also in these carbonyl group content compounds, it is a ketone compound, a carboxylic acid compound, and an ester compound, and is the compound more preferably expressed with said formula (4) and formula (5) as mentioned above.

[0026] In said formula (4), R1 and R2 show the alkyl group, cycloalkyl radical, or phenyl group of carbon numbers 1-10, and they are the alkyl group of carbon numbers 1-10, and a phenyl group preferably, respectively. As an example of the carbonyl group content compound shown in said formula (4), an acetone, an acetophenone, an acetylacetone, diphenyl ketone, a cyclohexanone, methylcyclohexanone, a methyl ethyl ketone, methyl isopropyl ketone, methyl isobutyl ketone, etc. are raised, for example. Also in this, it is an acetone, an acetophenone, an acetylacetone, and a methyl ethyl ketone, and is an acetophenone more preferably.

[0027] In said formula (5), the alkyl group of carbon numbers 1-10, a cycloalkyl radical, a phenyl group, and the alkylphenyl radical that has 1-3 alkyl groups of carbon numbers 1-9 as substituents are shown, and R6 is the alkyl group of carbon numbers 1-10, and a phenyl group, and is a phenyl group more preferably. R4 -- a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-10, and a cycloalkyl radical -- or --  $\text{-COR}_5$  It is shown, and it is a hydrogen atom and the alkyl group of carbon numbers 1-10, and is a hydrogen atom more preferably. The alkyl group, cycloalkyl radical, or phenyl group of

carbon numbers 1-10 is shown, and R5 is the alkyl group of carbon numbers 1-10, and a phenyl group, and is the alkyl group of carbon numbers 1-10 more preferably. As an example of the carbonyl group content compound shown in said formula (5), a benzoic acid, benzoates, isophthalic acid, phthalic anhydride, an acetic acid, an acetic anhydride, acetic ester, a propionic acid, a propionic anhydride, propionic acid ester, butanoic acid, a butyric anhydride, butylate, a valeric acid, valerianate, a cyclohexyl carboxylic acid, etc. are raised, for example. Also in this, it is a benzoic acid, benzoates, an acetic acid, and acetic ester, and is a benzoic acid more preferably.

[0028] Also in these carbonyl group content compounds, the carboxylic acids which have an aromatic hydrocarbon radical in a molecule, ketones, and especially ether are desirable. In addition, the number of these carbonyl group content compounds one, and they may use two or more kinds together.

[0029] In the manufacture approach of this invention, as said solvent, a halogenated hydrocarbon solvent is desirable as mentioned above, and it is the aliphatic series halogenated hydrocarbon solvent of carbon numbers 1-2 more preferably, for example. such a halogenated hydrocarbon solvent -- a sulfonation agent -- receiving -- an inactive thing -- desirable -- concrete -- for example, methylene dichloride, 1,2-dichloroethane, ethyl-chloride, carbon-tetrachloride, 1, and 1-dichloroethane, 1, 1 and 2, 2-tetrachloroethane, chloroform, and ethylene -- a jib -- ROMIDO etc. is raised. Also in this, it is 1,2-dichloroethane, 1, 1 and 2, 2-tetrachloroethane, and chloroform, and is 1,2-dichloroethane more preferably. If the range of the carbon number of said halogenated hydrocarbon solvent is 1-2, the solubility of a sulfonation agent will become still better.

[0030] In the manufacture approach of this invention, especially as said sulfonation agent, although not restricted, a liquid SO<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub> gas, SO<sub>3</sub> content gas and SO<sub>3</sub> complex, a chlorosulfonic acid, a sulfuric acid, an oleum, etc. can be used, and it is a liquid SO<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub> content gas, and SO<sub>3</sub> complex, and is a liquid SO<sub>3</sub> more preferably, for example.

[0031] As said SO<sub>3</sub> content gas, that whose SO<sub>3</sub> concentration in inert gas, such as nitrogen, dry air, and an argon, is the range of 1 - 100 volume % can be used, for example, and it is the range of 2 - 50 volume % preferably, and is the range of 2 - 30 volume % more preferably.

[0032] Moreover, as said SO<sub>3</sub> complex, for example, a dielectric constant (25 degrees C) is 11.5 or less, and it is desirable to use inorganic [ of nine or less gas or a liquid ] or a complex with an organic compound preferably. Specifically, SO<sub>3</sub> complex with dioxane, thioxan, a pyridine, dimethylaniline, triethylamine, a hydrogen chloride, a benzoic acid,

phosphoric-acid triethyl, ethyl acetate, palmitic-acid ethyl, diethylether, a morpholine, an isoquinoline, etc. is raised. Also in this, it is dioxane, a pyridine, triethylamine, and phosphoric-acid triethyl, and is dioxane more preferably.

[0033] An example of the manufacture approach of the polymer sulfonation object of this invention is shown below.

[0034] First, said polymer and one [ at least ] compound (henceforth an "additive") of said ether compound and said carbonyl group content compound are dissolved in said solvent. Especially the addition sequence of said polymer and said additive is not restricted, but may be separate, and may be added and dissolved in coincidence. Moreover, said polymer may be added to the solvent which contains said additive in a sulfonation agent and coincidence so that it may mention later.

[0035] The amount of said solvent used is the range of the 1 - 100 weight section as opposed to the polymer 1 weight section, is the range of 2 - 90 weight section preferably, and is the range of 5 - 80 weight section more preferably.

[0036] The amount of said additive used is the range of 0.05 - 50 weight section as opposed to the polymer 100 weight section, is the range of 0.1 - 20 weight section preferably, and is the range of 0.1 - 10 weight section more preferably. If the amount of said additive used is more than the 0.1 weight sections, it can fully control intramolecular or intermolecular bridge formation. On the other hand, if the amount of said additive used is below 20 weight sections, bridge formation depressor effect is still better, in a solvent recovery process, separation with a polymer sulfonation object can be performed efficiently, a sulfonation agent will react effective in a polymer, and the rate of sulfonation will improve further. Moreover, said additive is the range of 0.0005 - 50 weight section as opposed to said solvent 100 weight section, is the range of 0.001 - 10 weight section preferably, and is the range of 0.001 - 2 weight section more preferably. In addition, as said additive, said ether compound or a carbonyl group content compound may be used independently, respectively, and said both may be used together.

[0037] And said sulfonation agent is added to the solvent which dissolved said polymer and said additive, and a sulfonation reaction is performed to it.

[0038] the operating rate of said sulfonation agent -- the mole ratio per one mol of repeat structural units of said polymer -- it is -- for example, the range of a 0.5 to 20.0 time mol -- it is -- desirable -- the range of a 0.7 to 8.0 time mol -- it is the range of a 0.8 to 5.0 time mol more preferably. If said mole ratio is more than a 0.5 time mol, the rate of sulfonation becomes still more enough, on the other hand, bridge formation can further fully be controlled between said polymer intramolecular or a molecule as a mole ratio is below a 20.0 time mol, and generation of a by-product can also be controlled still more

effectively.

[0039] Although said sulfonation agent can be introduced into the solvent which dissolved said polymer and said additive by the approach of arbitration, for example, it is desirable for it to be [ being a gas or ] liquefied and to supply continuously for example. It is the approach of it being [ being a gas or ] liquefied to said polymer and coincidence, and supplying to the solvent which dissolved said additive continuously as a more desirable introductory approach, at them.

[0040] The range of the temperature of a sulfonation reaction is 5-80 degrees C, the range of it is 20-70 degrees C preferably, and the range of it is 30-50 degrees C more preferably. Problems, such as coloring, can also be avoided without advance of a reaction becoming it still better that reaction temperature is 5 degrees C or more, and being able to prevent scattering of a solvent as it is 80 degrees C or less, and concurring with side reaction.

[0041] In the manufacture approach of this invention, a sulfonation object is obtained in the condition of having distributed in said solvent, after said sulfonation reaction termination, for example. For example, if said solvent and additive are distilled out of the dispersion liquid of this sulfonation object, the sulfonation object made into the purpose can be obtained by the high grade.

[0042]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited to these examples.

[0043] (Example 1) Using the reactor equipped with the homomixer shown in drawing 1, as it was shown below, said polymer was sulfonated.

[0044] This reactor 1 is equipped with the glass reaction container 21 and a glass agitator 10 (special opportunity-ized industrial company make, desk type M mold of a trademark "T. the K. homomixer R") like illustration. The agitator 10 consists of a motor 11, an impeller 13, and a stator 14. The revolving shaft 12 is connected with the mechanical component of a motor 11, and the impeller 13 is attached at the tip of this revolving shaft 12. The cross-section configuration is a reverse concave, a stator 14 is arranged in same axle, and it combines with the tip of the fixed shaft 15 connected with the motor 11, and it is being fixed to the surroundings of a revolving shaft 12 so that an impeller 13 may be located in the building envelope. Moreover, two or more through tubes 16 penetrated up and down are formed in the stator 14. And it has been arranged so that an impeller 13 may be located down the reaction container 21 interior, and the revolving shaft 12 and the fixed shaft 15 penetrated the lid 29 arranged at upper part opening of the reaction container 21, and this agitator 10 has connected it with the

motor 11 arranged to the reaction container 21 exterior. As for the reaction container 21, temperature control is performed, when the exterior is covered in the heat exchange jacket 28 and circulates water, warm water, a steam, cold, etc. in the clearance between the reaction container 21 and the heat exchange jacket 28. As for the heat exchange jacket 28, the exhaust port 24 to which the feed hopper 23 which supplies said cold water etc. to the clearance between the reaction container 21 and the heat exchange jacket 28 discharges said cold water etc. in the upper part (it sets to drawing and is the upper left) is formed in the lower part (it sets to drawing and is the lower right), respectively. Two nozzles 25 and 26 for feeding are arranged so that the packing material 27 may be fitted in the pars basilaris ossis occipitalis of the reaction container 21 and the heat exchange jacket 28, and this packing material 27 may be penetrated and that end may be located just under an impeller 13. Moreover, the output port 22 which is made to overflow the reaction mixture stirred in the interior, and is taken out outside is formed in the upper part (it sets to drawing and is the upper right) of the reaction container 21.

[0045] First, the polysulfone (Teijin Amoco Engineering Plastics company make, trade name: YUDERU P-1700-NT11) 100 weight section of marketing which consists of repeat structural units expressed with said chemical formula (6) was dissolved in the 1,2-dichloroethane 3900 weight section, further, the acetophenone 5 weight section was added and the raw material solution was prepared.

[0046] In the reaction container 21 (capacity of 575ml) of this reactor 1, 1,2-dichloroethane is filled beforehand. In this condition Said raw material solution (speed of supply: a part for 75g/) prepared from nozzles 25 and 26, and SO<sub>3</sub> (speed of supply: 0.85 g/min) The mole ratio 2.5 to one mol of repeat structural units of polysulfone is supplied toward the directions 31 and 32 of an arrow head, respectively, it started and stirring was made to react on condition that rotational frequency 5000rpm of an impeller 13. And reaction temperature was kept at 40 degrees C by supplying cold water in the arrow-head 41 direction from a feed hopper 23, making this discharge in the arrow-head 42 direction from an exhaust port 24, and circulating through cold water in said heat exchange jacket 28. In this reactor 1, said polymer and sulfonation agent which were supplied from the nozzles 25 and 26 arranged just under an impeller 13 are stirred in the building envelope of a stator 14. Under the present circumstances, shearing force occurs in the clearance part of an impeller 13 and a stator 14. And the stirred reaction mixture passes through the through tube 16 prepared in the stator 14 from the building envelope of a stator 14, and as shown in an arrow head 34, it circulates through the inside of the reaction container 21 up and down. In this

circulation, a part of reaction mixture is stirred again in the building envelope of a stator 14, and a part overflows and is discharged from output port 22.

[0047] After [ of reaction initiation ] 30 minutes, after the temperature of reaction mixture and the situation of reaction mixture were stabilized, made reaction mixture overflow, reaction mixture was made to flow out of the output port 22 prepared in the reaction container 21 in the arrow-head 33 direction, and extraction of a product was started. The 1500g product was obtained in 20 minutes after extraction initiation. The solvent (1,2-dichloroethane) was distilled out of the obtained product, and the white solid-state containing the target sulfonation object was obtained.

[0048] About this sulfonation object, sulfonation object yield (rate of sulfonation) and mineral constituent content were investigated by the approach shown below. The result is shown in the following table 1.

[0049] (Sulfonation object yield) It asked for sulfonation object yield from the ratio of the elemental-analysis value of the sulfur S in the obtained sulfonation object.

[0050] (Mineral constituent content) The sodium-hydroxide water solution neutralized the obtained sulfonation object, the quantum of the amount of sodium sulfates in the solution was carried out with ion chromatography, and the weight ratio to the amount of solid content of said sulfonation object of this was evaluated as mineral constituent content.

[0051] (Example 2) The sulfonation reaction was similarly performed using the same equipment as said example 1 except having used the polyether sulphone (the product made from Teijin Amoco Engineering Plastics, trade name: Leh Dell A-300-NT) of marketing which consists of repeat structural units ( $n=1$ ) which replace with the polysulfone of said example 1 and are expressed with said chemical formula (7). And it analyzed like said example 1 about the obtained solid-state. The result is shown in the following table 1.

[0052] (Example 3) The sulfonation reaction was performed like said example 2 except having replaced with the acetophenone 5 weight section and having used the diethylether 15 weight section. And it analyzed like said example 1 about the obtained solid-state. The result is shown in the following table 1.

[0053] (Example 4) It replaced with the polysulfone of said example 1, and the sulfonation reaction was performed like said example 1 using the polyether ether ketone (the product made from ICI, a trade name: Victrex PEEK 450P) of marketing which consists of repeat structural units ( $n=2$ ,  $m=1$ ) expressed with said chemical formula (8) except having replaced with the acetophenone 5 weight section and having used the polyethylene-glycol (PEG, MW=200) 1 weight section. And it analyzed like said

example 1 about the obtained solid-state. The result is shown in the following table 1.

[0054] (Example 5) It replaced with the polysulfone of said example 1, and the sulfonation reaction was performed like said example 1 using the polyphenylene sulfide (made in Philips, a trade name: Ryton R-4) which consists of repeat structural units expressed with said chemical formula (9) except having replaced with the acetophenone 5 weight section and having used the benzoic acid 0.2 weight section. And it analyzed like said example 1 about the obtained solid-state. The result is shown in the following table 1.

[0055] (Example 1 of a comparison) The sulfonation reaction was performed like said example 1 except not using an acetophenone. And it analyzed like said example 1 about the obtained solid-state. The result is shown in the following table 1.

[0056] (Example 2 of a comparison) The sulfonation reaction was performed like said example 2 except not using an acetophenone. And it analyzed like said example 1 about the obtained solid-state. The result is shown in the following table 1.

[0057]

(Table 1)

A sulfonation object A polymer An additive Yield Mineral constituent content (%) (%)  
 Example 1 Polysulfone Acetophenone 95 Five examples 2 Polyether sulphone  
 Acetophenone 96 Four examples 3 Polyether sulphone Diethylether 96 Five examples 4  
 Polyether ketone PEG 97 Three examples 5 Polyphenylene sulfide Benzoic acid 96  
 Example 1 of 4 comparisons Polysulfone - 89 Example 2 of 14 comparisons Polyether  
 sulphone - 87 15 [0058] As shown in said table 1, according to the examples 1-5, the  
 sulfonation object with as few mineral constituent (part for sulfuric acid) contents as  
 [ below 5 % of the weight (opposite solid content) ] was obtained as highly [ sulfonation  
 object yield ] as 95% or more. On the other hand, in the examples 1 and 2 of a  
 comparison, sulfonation object yield was as low as 89% or less, and the mineral  
 constituent content was as high as 14 % of the weight or more. Moreover, a lot of affixes  
 were observed by the wall of the used glassware in said example of both comparisons.

[0059]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to the manufacture approach of this invention, the sulfonation object of the polymer which has a ring in said principal chain can be obtained by the high grade and high yield. Such an approach is very useful in a industrial mass-production-method process from low-cost-izing and simplification of a process being possible. Moreover, said polymer sulfonation object manufactured by the manufacture approach of this invention can be broadly used for the permselective membrane used for ion exchange resin, the solid polymer electrolyte for a solid acid



catalyst or fuel cells, microfiltration and ultrafiltration, reverse osmosis filtration, etc., or a conductive polymer.

#### DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the block diagram showing an example of the homomixer used in one example of this invention.

[Description of Notations]

- 1 : Reactor
- 10 : Agitator
- 11 : Motor
- 12 : Revolving Shaft
- 13 : Impeller
- 14 : Stator
- 15 : Fixed Shaft
- 16 : Through Tube
- 21 : Reaction Container
- 22 : Output Port
- 23 : Feed Hopper
- 24 : Exhaust Port
- 25 26 : Nozzle for feeding
- 27 : Packing Material
- 28 : Heat Exchange Jacket
- 29 : Lid